

Claims

- (1) Ink containing a pigment and a micro-emulsion in an aqueous medium, characterized in that the average particle diameter of said micro-emulsion is less than 50nm, and that its content is within the range of 0.5 through 10wt% of the total ink weight.
- (2) Ink according to claim 1 which contains a water-soluble resin as a dispersant for said pigment.
- (3) Ink according to claim 2 in wherein the quantity of said water-soluble resin dissolved in said ink is less than 2wt%.
- (4) Ink according to claim 1 wherein said aqueous medium contains water and a water-soluble organic solvent.
- (5) Ink according to claim 4 wherein said water-soluble organic solvent contains polyalcohol and/or its alkyl ether, and aliphatic monohydric alcohol.
- (6) Ink according to claim 2 wherein the weight-average molecular weight of said water-soluble resin is in the range of 3,000 to 30,000.
- (7) An inkjet recording method which jets ink as a droplet from a small hole and performs recording by giving thermal energy to ink pursuant to a recording signal, characterized in that said ink contains a pigment and a micro-emulsion in an aqueous medium, and the average particle diameter of said micro-emulsion is less than 50nm, and its content is in the range of 0.5 through 10wt% of the total ink weight.
- (8) An inkjet recording method according to claim 7 wherein said ink contains a water-soluble resin as a dispersant for said pigment.
- (9) An inkjet recording method according to claim 7 wherein the quantity of said water-soluble resin dissolved in said ink is less than 2wt%.

(10) An inkjet recording method according to claim 7 wherein said aqueous medium for said ink contains water and a water-soluble organic solvent

(11) An inkjet recording method according to claim 10 wherein said water-soluble organic solvent contains polyalcohol and/or its alkyl ether, and aliphatic monohydric alcohol.

(12) An inkjet recording method according to claim 8 wherein the weight-average molecular weight of the water-soluble resin in said ink is in the range of 3,000 to 30,000.

Page 4, upper left column, line 5 to page 6, upper left column, line 14 of the description

As for the micro-emulsion to be used for the present invention, so far as it is dispersed in the water and satisfies the above-mentioned capabilities, anything can be used for this purpose. From among the products available in the market, PB-300 (with average particle diameter of 23.1nm) and EAS-2 (with average particle diameter of 22nm) (made by Kao Corporation) can be named. When the micro-emulsion is newly manufactured, a usable manufacturing method comprises the step of soap-free emulsion polymerization of a hydrophobic monomer and hydrophilic monomer using potassium persulfate, etc. as an initiator to obtain fine-grained copolymer dispersed in the aqueous medium; the hydrophobic monomer may include styrene, α -methyl styrene, methyl methacrylate, etc.; and the hydrophilic monomer may include styrene sulfonic acid, vinylbenzene sulfonic acid, vinyl toluene sulfonic acid, sulfoethylmethacrylate, 2-acrylamide, 2-methylpropane sulfonic acid, acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, fumaric acid, acrylonitrile, acrylamide, 4-vinylpyridine, N, N-dimethylaminoethylmethacrylate, N,N-dimethyl aminoethylmethacrylate monoester of maleic acid, etc.

The quantity of the micro-emulsion to be used for the present invention should be, preferably, in the range of 0.5 to 10% with respect to the total ink in terms of the weight ratio. If the added quantity is less than 0.5%, its abrasion-resistant effect is little, whereas if it is over 10%, such a problem may arise as creating a membrane when preserving ink. More preferably, it should be in the range of 1% to 5%.

It is possible to measure the average particle diameter of the micro-emulsion by a particle size distribution-measuring device, which is an application of a dynamic light scattering method using laser light. The amount of pigment to be used for the present

invention should be 3 to 20wt% with respect to the total ink in terms of the weight ratio; more preferably, it should be used in the range of 3 to 12wt%.

As pigment to be used for the present invention, all the known organic and inorganic pigments can be used. As an example, the following can be named; azo pigments such as azo lake, insoluble azo pigment, synthetic azo pigment, chelate azo pigment, etc.; polycyclic pigments such as phthalocyanine pigment, perylene and perylene pigment, anthraquinone pigment, quinacridon pigment, dioxadine pigment, thioindigo pigment, iso-indolinone pigment, quinophthaloni pigment, etc.; dyestuff lakes such as basic dye lake, acid dye lake, etc.; organic pigments such as nitro pigment, nitroso pigment, aniline black, daylight fluorescent pigment, etc.; and inorganic pigments such as titanium oxide, various types of iron oxides, various types of carbon black. In addition, those dispersible in an aqueous solution can be used even if they are not listed in a color index.

As water-soluble resin for use in a dispersing pigment (dispersing resin) for the present invention, one whose weight average molecular weight is 3,000 to 30,000 is preferable in the light of dispersion stability conservation and low ink viscosity. Furthermore, more preferably, anything that lies in the range of 5,000 to 15,000 is usable, no matter what it may be, and the following can be named: styrene-acrylic copolymer, styrene-acrylic acid-alkyl ester copolymer, styrene-maleic copolymer, styrene-maleic acid-alkyl ester copolymer, styrene-methacrylic acid copolymer, styrene-methacrylic acid-acrylic acid-alkyl ester copolymer, styrene-maleic acid half ester copolymer, vinyl naphthalene-acrylic acid copolymer, vinyl naphthalene-maleic acid copolymer, or salts thereof.

As a method of measuring the weight-average molecular weight of water-soluble resin, there are various methods available, but a common method is to measure by GPC (gel permeation chromatography), etc. The water-soluble resin should be contained 0.1 to 5wt% with respect to the total ink, and more preferably, in the range of 0.3 to 2wt%.

As for the ink according to the present invention, the whole ink is, preferably, regulated in neutrality or alkalinity, which would improve the solubility of the above water-soluble resin, making it a recording fluid better fit for long time preservation. In this case, however, this may cause various parts used on the ink jet printer to corrode, and thus, it is preferable to be in the range of 7 to 10pH.

As an example of pH regulator, the following can be named: various kinds of organic amines such as diethanolamine, triethanolamine, etc.; inorganic alkali preparations of alkali metal hydroxides such as sodium hydroxide, lithium hydroxide,

potassium hydroxide, etc.; organic acids; and mineral acids. As above, pigment and water-soluble resin are dispersed or dissolved in the aqueous medium.

Optimal aqueous media for the ink according to the present invention is a mixed solvent of water and water-soluble organic solvent, and the water to be used for this case is not ordinary water that comprises various ions, but, preferably, ion exchanged water (unionized water).

As an example of water-soluble solvent to be mixed with water, the following can be named: alkylalcohols with carbon numbers 1 - 4 such as methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, sec-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, isobutyl alcohol, etc.; amides such as dimethylformamide, dimethylacetamide, etc.; ketones or ketonic alcohols such as acetone, diacetone alcohol, etc.; ethers such as tetrahydrofuran, dioxane, etc.; polyalkylene glycols such as polyethylene glycol, polypropylene glycol, etc.; alkylene glycols containing two through six carbon atoms in alkylene groups, such as ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, triethylene glycol, 1,2,6-hexane triol, thiodiglycol, hexylene glycol, diethylene glycol, etc.; glycerin; a lower alkyl ethers of polyalcohol, such as ethylene glycol monomethyl (or ethyl) ether, diethylene glycol methyl (or ethyl) ether, triethylene glycol monomethyl (ethyl) ether, etc.; and N-methyl-2-pyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, etc. Of these many water-soluble solvents, polyalcohols such as diethylene glycol or lower alkyl ethers of polyalcohol such as triethylene glycol monomethyl (or ethyl) ether are preferable.

Of such many water-soluble organic solvents, the organic amine water is contained in the ink of the present invention as an essential element, preferably, in the range of 0.001 to 10wt% with respect to the total ink.

Besides, the above-mentioned water-soluble organic solvents other than the organic amines can be fitly chosen as requested, and can be contained so much as adequate, but among others, such polyalcohols as diethylene glycol, and lower alkyl ethers of such polyalcohols as triethylene glycol monomethyl (or ethyl) ether, etc. are most preferable. Furthermore, to prevent ink coagulating at the tip of the nozzle when ink is used or the head is stored, it is preferable to keep the content of the polyalcohol to more than 10% of the total ink. Further, to secure the jetting stability, it has been proved effective to add more than 3wt% of aliphatic univalent alcohol such as ethanol, or isopropyl. It is conceivable that the reason is that adding those solvents allows ink to foam in a more stable manner on a thin-film resistive element. However, excessive addition of these solvents would disadvantageously result in impaired print quality, and thus more pertinent concentration of these solvents is 3 to 10wt%. And the effect of

these solvents is to suppress a generation of foams by adding these solvents to a dispersant at the time of dispersion, thereby making it possible to perform effective dispersion.

The content of the water-soluble organic solvents in the ink according to the present invention ranges from 10 to 50wt% with respect to the total ink, or more preferably, from 10 to 40wt%, and water to be used ranges from 10 to 90wt%; more preferably, from 30 to 90wt%.

Surface-active agents, antifoaming agents, antiseptic agents, etc. can be added to the ink of the present invention so that it may have desirable properties so much as requested besides said elements, and further, water-soluble dyestuff available in the market, etc. can be added.

As a surface-active agent, there are anionic surface-active agent such as fatty acid salts, higher alcohol sulfates, liquid fatty oil sulfate salts, alkylallyl sulfonates, etc., and nonionic surface-active agent such as polyoxyethylene alkyl ethers, polyoxyethylene alkyl esters, polyoxyethylene sorbitan alkyl esters, etc., from which one or more can be fitly selected for use. Quantity to be used, which depends on dispersant, is preferable to range 0.01 to 5wt% of the total ink. In this case, it is desirable to determine the amount of an active agent to be added so that surface tension of the ink may become equal to or more than 30dyne/cm. Because an indication of a smaller value in the ink surface tension may cause undesirable conditions such as print kinks (displacement of a jetted ink droplet) due to a wet nozzle tip according to the recording method of the present invention.

Page 8, lower right column, line 1 to page 10, lower right column of the description

[Example]

Next, a specific description will be given of the present invention by taking examples.

Example 1

(Preparation of a pigment dispersion liquid)

Styrene-acrylic acid-ethyl acrylate copolymer (Acid value: 153; average molecular weight: 10,000)	5 parts
Monoethanolamine	1.5 parts
Ion exchanged water	58.5 parts
Ethylene glycol	5 parts

The above components were mixed, heated to 70°C in a water bath, so that its resin content was completely dissolved out. In that event, low concentration of the resin to be dissolved would lead to imperfect dissolution, and therefore when the resin is dissolved, high-concentration solution was prepared beforehand and then diluted to prepare a desired resin solution. 15 parts of carbon black (MCF-88, Mitsubishi Chemical Corporation), 5 parts of ethanol were added to this solution, premixed for thirteen minutes, and then dispersed under the following conditions:

Disperser	Sand Grinder (made by Igarashi Kikai)
Crushing medium	Zirconium bead at diameter of 1 mm
Filling rate of crushing medium	50 % (volume)
Crushing time	3 hours

Further, a centrifugal separation processing was carried out (at 12,000 RPM, for 20 minutes) to eliminate coarse particles, and dispersion liquid was prepared.

(Preparation of ink)

The above dispersion liquid	50 parts
Ethylene glycol	8 parts
Diethylene glycol	10 parts
Ethanol	4 parts
PB-300	1 part
Ion exchanged water	27 parts

The above components were mixed, stirred for one hour, and ink (A) was obtained.

Example 2

(Preparation of a pigment dispersion liquid)

Styrene-maleic acid half ester-maleic anhydride copolymer (Acid value: 205; average molecular weight: 7,000)	8 parts
Aminomethyl propanol	4 parts
Ion exchanged water	55 parts
Diethylene glycol	5 parts

The above components were mixed, heated to 70°C in a water bath, so that its

resin content was completely dissolved out. 20 parts of carbon black (SB-6, made by Tegutsusa), 7 parts of ethanol were added to this solution, premixed for thirteen minutes, and then dispersed under the following conditions:

Disperser	Bar Mill (made by Ashizawa)
Crushing medium	Glass bead at diameter of 1 mm
Filling rate of crushing medium	50 % (volume)
Crushing speed	100 ml/min.

Further, a centrifugal separation processing was carried out (at 12,000 RPM, for 20 minutes) to eliminate coarse particles, and dispersion liquid was prepared.

(Preparation of ink)

The above dispersion liquid	30 parts
PEG300	6 parts
Ethylene glycol	10 parts
Ethanol	5 parts
PB-300	3 parts
Ion exchanged water	46 parts

The above components were mixed, stirred for one hour, and ink (B) was obtained.

Example 3

(Preparation of a pigment dispersion liquid)

Styrene-acrylic acid-butyl acrylate copolymer (Acid value: 137; average molecular weight: 11,400)	6 parts
Monoethanolamin	3 parts
Ion exchanged water	66 parts
Ethylene glycol	5 parts

The above components were mixed, heated to 70°C in a water bath, so that its resin content was completely dissolved out. 15 parts of copper phthalocyanine blue (Heliogen Blue D6700T, made by BASF), 5 parts of ethanol were added to this solution, premixed for thirteen minutes, and then dispersed under the following conditions:

Disperser	Sand Grinder (made by Igarashi Kikai)
Crushing medium	Zirconium bead at diameter of 1 mm
Filling rate of crushing medium	50 % (volume)
Crushing time	3 hours

Further, a centrifugal separation processing was carried out (at 12,000 RPM, for 20 minutes) to eliminate coarse particles, and dispersion liquid was prepared.

(Preparation of ink)

The above dispersion liquid	35 parts
Ethylene glycol	20 parts
Ethanol	4 parts
EAS-2	1 part
Ion exchanged water	58 parts

The above components were mixed, stirred for one hour, and ink (C) was obtained.

Comparative example 1

The same process as in Example 1 was carried out except for the use of E-55 (made by Seiko Chemical Industries, Emulsion made of styrene acrylic acid copolymer, average particle diameter: 139 nm) in place of PB-300, and ink (D) was obtained.

Comparative example 2

The same process as in Example 2 was carried out except for the use of E-234 (made by Seiko Chemical Industries, Emulsion made of styrene acrylic acid copolymer, average particle diameter: 88 nm) in place of PB-300, and ink (E) was obtained.

Comparative example 3

The same process as in Example 3 was carried out except for the content of PB-300 in the ink, which was changed to 12 parts, and ink (F) was obtained.

Comparative example 4

The same process as in Example 3 was carried out except for the content of PB-300 in the ink, which was changed to 0.2 parts, and ink (G) was obtained.

Using each ink as described above, the following experiments were respectively carried out with a recording device having an on-demand type multi-head that jets ink by applying thermal energy corresponding to a recording signal.

Moreover, an average particle diameter of micro-emulsion was measured by ELS-800 (Electrophoretic light scattering photometer, made by Otsuka Electronics Co., Ltd.)

T1: Drive condition and jetting stability

The drive voltages were set at 25V and 30V, and printing was conducted under each condition with a frequency of 2KHz at room temperature. Occurrences of turbulence and chip of printing, and failure of jetting were observed, and the jetting stability was evaluated.

- A: ink jetted beautifully from its first character, and no failure of jetting, chip, nor turbulence of printing.
- B: ink jetted beautifully on part of characters, but on filled-in areas failure of jetting observed at a few points.
- C: outstanding turbulence of printing occurring from its first character, making the printed material illegible.

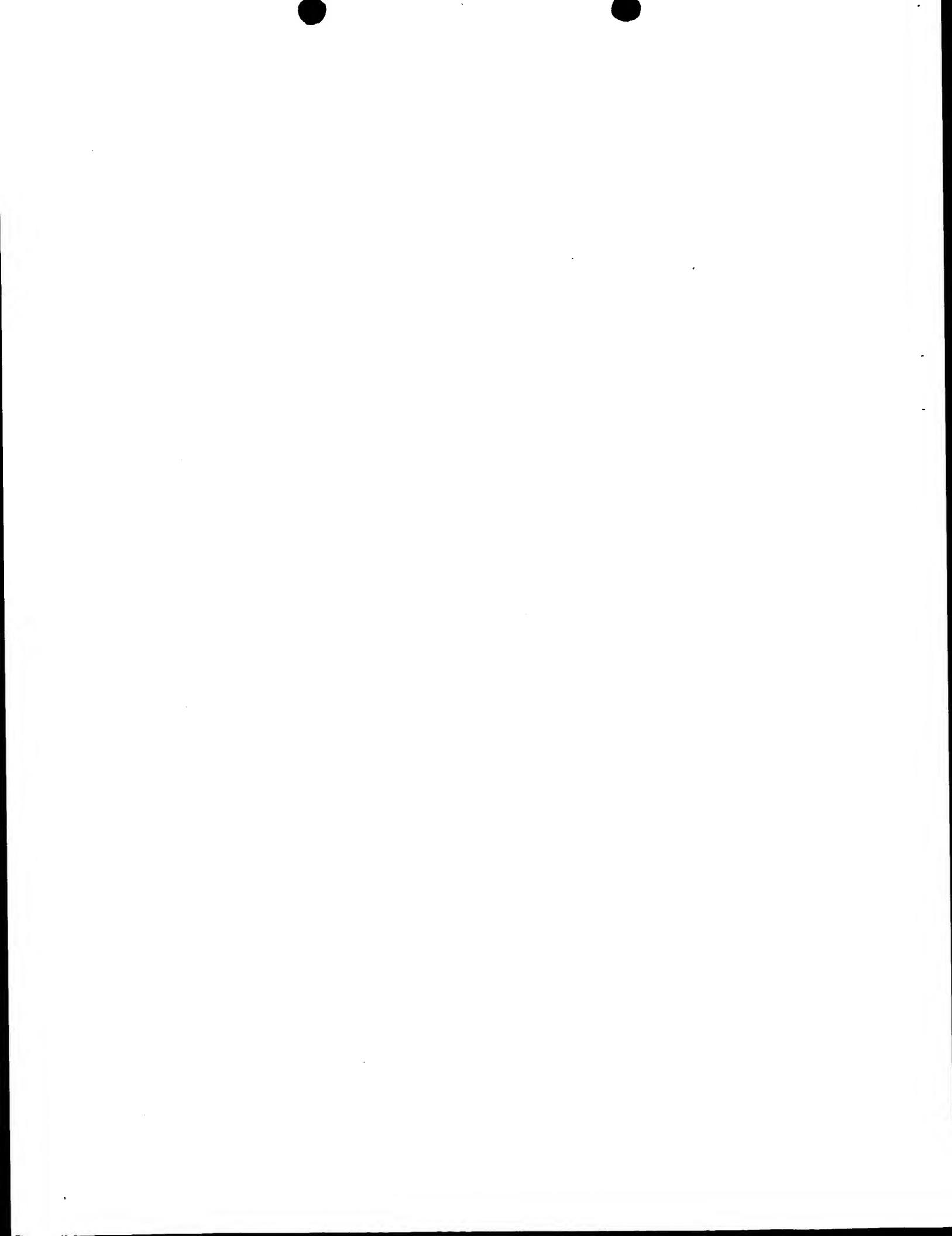
T2: Abrasion resistance (fretting-proof) test of printed material

Printing was conducted on NP-DK paper and XEROX4024 paper with BJ130 printer (made by Canon Inc.), and the printed material was rubbed by an eraser (made by Lion Corporation, #501) at press pressure of 50g, reciprocating five times. The optical densities before and after the test were measured using Macbeth densitometer (RD918), and remainder rates were worked out.

T3: Long-time ink preservation test

The ink was preserved for four weeks at 40°C, and then a quantity of a precipitate deposited on the bottom of a preservation bottle was visually checked.

- A: no precipitate observed.
- B: a little precipitate on the bottom of the bottle, though practically insignificant.
- C: conspicuous generation of precipitate, while coating formed on the top surface of ink.



T0: Quantity of water-soluble resin dissolved.

The resultant ink was centrifuged at 55,000 rpm for five hours with super-speed cooling centrifuge (made by Beckman Coulter, Inc.), the pigment parts and resin parts adsorbed on the pigment were precipitated, and then a certain quantity of supernatant liquid was collected, dried by a vacuum dryer (at 60°C for 24 hours), and solidified. The percentage of the resin's quantity per prepared ink was worked out as a remaining resin density.

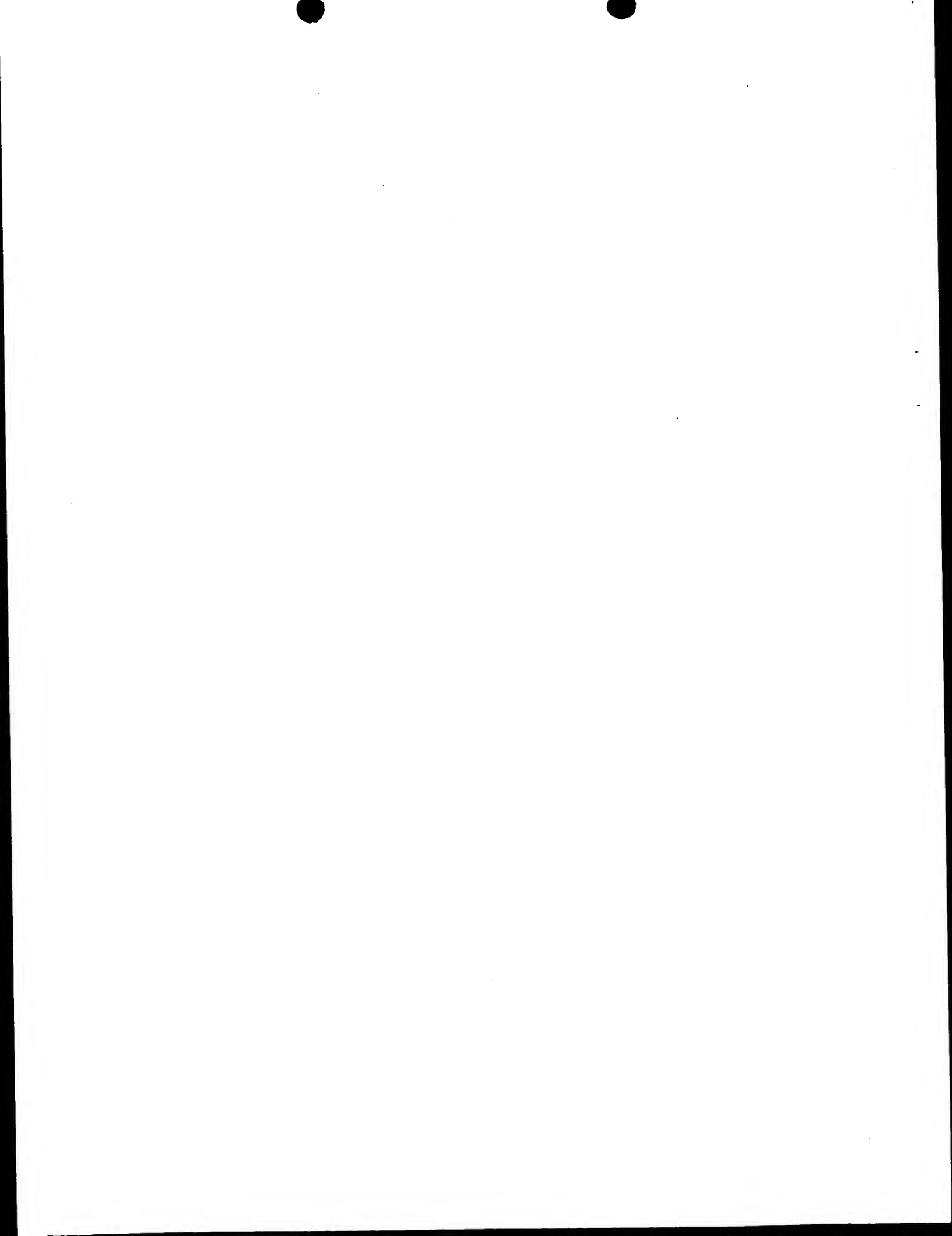
Table 1 shows the properties of the micro-emulsions used for these experiments. In addition, the result of evaluation is shown in table 2. As to evaluations shown in the table, results based on the above criteria are indicated for the jetting stability in T1, remainder rates of reflection density on the printed material before and after the test for T2, and results of the visual observations for T3.

Table 1 AVERAGE PARTICLE DIAMETER OF MICRO-EMULSION

NAME	AVERAGE PARTICLE DIAMETER (nm)
PB-300	23.1
EAS-2	22.0
E-55	139.0
E-234	88.0

Table 2 RESULTS OF EVALUATION

NAME OF INK	T1		T2	T3	T0
	2KHz, 25V	2KHz, 30V			
(A)	A	A	85%	B	0.15%
(B)	A	A	80%	B	0.23%
(C)	A	A	87%	B	0.18%
(D)	C	C	UNMEASURABLE	B	0.15%
(E)	C	C	UNMEASURABLE	B	0.23%
(F)	A	C	UNMEASURABLE	C	0.18%
(G)	A	A	42%	B	0.18%



⑫ 公開特許公報(A)

平4-18462

⑬ Int. Cl.³

C 09 D 11/00
B 41 J 2/01
B 41 M 5/00
C 09 D 11/02

識別記号

P S Z

庁内整理番号

6917-4 J

⑭ 公開 平成4年(1992)1月22日

PTF E
PTG B
PTH A
C

8305-2H
6917-4 J
6917-4 J
6917-4 J
8703-2C

B 41 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全12頁)

⑮ 発明の名称 インク及びこれを用いたインクジェット記録方法

⑯ 特 願 平2-122032

⑰ 出 願 平2(1990)5月10日

⑱ 発 明 者 菅 祐 子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

⑲ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 丸島 儀一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

インク及びこれを用いたインクジェット記録方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 水性媒体中に、顔料、及びマイクロエマルジョンを含むインクであって、マイクロエマルジョンの平均粒子径が50nm以下であり、且つその含有量がインク全重量の0.5～10重量%の範囲にあることを特徴とするインク。
- (2) 顔料の分散剤として水溶性樹脂を含む請求項(1)に記載のインク。
- (3) インク中に溶解している前記水溶性樹脂の量が2重量%以下である請求項(2)に記載のインク。
- (4) 前記水性媒体が、水と水溶性有機溶剤を含む請求項(1)に記載のインク。
- (5) 前記水溶性有機溶剤が、多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテルと脂肪族一価アルコールを含む請求項(4)に記載のインク。

(6) 前記水溶性樹脂の重量平均分子量が3000～30000の範囲にある請求項(2)に記載のインク。

(7) インクに記録信号に応じた熱エネルギーを付与することにより微細孔から液滴としてインクを吐出させて記録を行なうインクジェット記録方法に於いて、前記インクが水性媒体中に顔料及びマイクロエマルジョンを含むインクであって、マイクロエマルジョンの平均粒子径が50nm以下であり、且つその含有量がインク全重量の0.5～10重量%の範囲にあることを特徴とするインクジェット記録方法。

(8) インクが顔料分散剤として水溶性樹脂を含む請求項(7)に記載のインクジェット記録方法。

(9) インク中に溶解している前記水溶性樹脂の量が、2重量%以下である請求項(8)に記載のインクジェット記録方法。

(10) 前記インクの水性媒体が、水と水溶性有機溶剤を含む請求項(7)に記載のインクジェット記録方法。

(11) 前記水溶性有機溶剤が、多価アルコール及び／又はそのアルキルエーテルと脂肪族一価アルコールを含む請求項(10)に記載のインクジェット記録方法。

(12) 前記インク中の水溶性樹脂の重量平均分子量が3000~30000の範囲にある請求項(8)に記載のインクジェット記録方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、とりわけインクジェットプリンターに適したインクに関し、さらに記録ヘッドのオリフィスから熱エネルギーの作用によってインク滴を吐出、飛翔させて非塗工用紙、いわゆる普通紙に記録を行うインクジェット記録方法に関する。
〔従来の技術〕

インクジェット記録方式は、記録時の騒音の発生が少なく、高集積のヘッドを使用することにより、高解像の記録画像が高速で得られるという利点を有している。

このようなインクジェット記録方式では、イン

号公報、特開昭62-101671号公報、1011672号公報、特開平1-249869号公報、1-301760号公報等が挙げられる。最近では、水性顔料インクを用いたボールペンや、マーカーが商品として市場にでるようになってきた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、従来の文房具用水性顔料インクを記録ヘッドのオリフィスから熱エネルギーの作用によってインク滴を吐出、飛翔させて記録を行う方式のインクジェット記録装置に使用した場合、吐出安定性に著しい障害を起し、印字不良が発生するという欠点があった。特に、熱エネルギーを付与して液滴を吐出させて記録を行う際に、従来の顔料インクを使用した場合、インクにパルスを加えるとその熱により薄膜抵抗体上に堆積物ができ、インクの発泡が不完全で液滴の吐出が印加パルスに反応できないで不吐出が発生する場合がある。つまり、インクをノズル先端から安定に吐出させるためには、インクが薄膜抵抗体上で所望の体積で発泡し、更に、所望の時間で発泡と消

泡として各種の水溶性染料を水または、水と有機溶剤との混合液に溶解させたものが使用されている。

しかしながら、水溶性染料を用いた場合には、これらの水溶性染料は本来耐光性が劣るため、記録画像の耐光性が問題になる場合が多い。

また、インクが水溶性であるために、記録画像の耐水性が問題となる場合が多い。すなわち、記録画像に雨、汗、あるいは飲食用の水がかかったりした場合、記録画像がにじんだり、消失したりすることがある。

一方、ボールペンなどの染料を用いた文房具においても同様の問題があり、耐光性、耐水性の問題を解決するために種々の文房具用水性顔料インクの提案がなされている。水性顔料インク実用化のため、分散安定性、ペン先でのインクの固化防止、ボールペンのボールの摩耗防止を検討している例として特開昭58-80368号公報、特開昭61-200182号公報、特開昭61-247774号公報、特開昭61-272278号公報、特開昭62-568

号公報、特開昭62-101671号公報、1011672号公報、特開平1-249869号公報、1-301760号公報等が挙げられる。最近では、水性顔料インクを用いたボールペンや、マーカーが商品として市場にでるようになってきた。

また、従来提案されているような顔料インクをインクジェット記録に使用した場合、印字物の堅牢性は染料インクを用いたものに比べ格段に改良されることは前述した通りだが、その後の研究により印字物の耐摩耗性、とりわけ耐擦過性が染料インクを用いて印字したものより劣るという不都合が生じた。特に、印字濃度をあげるために顔料濃度を高くしたり、顔料を浸透させないで紙の表面に残存させるように設計されたインクで印字をおこなった場合、印字物の耐摩耗性の問題は深刻で、消しゴムで擦ったり、手で強く擦ったりすることにより、印字物が汚染されてしまうという不都合があった。

一方、耐摩耗性を上げるために、顔料分散に使用する、水性分散樹脂の含有量を多くすることが

考えられるが、後述の理由でインクの吐出安定性に著しい障害を起こすという欠点があった。さらに、インクを構成する溶剤の種類、あるいは、量を変えて、インクの浸透性を上げ、顔料を紙の中に浸透させ、耐摩耗性を改良することが考えられるが、これは、印字物の濃度を低下させることになり好ましくない。

さらに、従来の水性顔料インクの中には、比較的短時間での吐出性に優れるものの、記録ヘッドの駆動条件を変えたり、長時間にわたって連続吐出を行った場合に吐出が不安定になり、ついには吐出しなくなるという問題を生じている。

そこで本発明の目的は、前述した従来技術の問題点を解決し、非塗工用紙に印字したときの印字物の濃度が高く、印字物の耐摩耗性（耐擦過性）に優れ、しかも（インクの）長期保存安定性に優れたインクを提供することにある。

又、本発明の目的は、インクジェットプリンターに適用したときに、駆動条件の変動や長時間の使用に際しても常時安定した吐出を行なうことが可

能なインクを提供することにある。

更に本発明の目的は、常時安定した高速記録が可能であり、非塗工用紙に印字したときに耐水性、耐光性に優れた印字物が得られるインクジェット記録方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段及び作用〕

上記の目的は、以下の本発明によって達成される。即ち本発明は、水性媒体中に、顔料及びマイクロエマルジョンを含むインクであって、マイクロエマルジョンの平均粒子径が50nm以下であり、且つその含有量がインク全重量の0.5～10重量%の範囲にあることを特徴とするインクであり、かかるインクに対して記録層号に応じた熱エネルギーを付与することにより微細孔から液滴としてインクを吐出させて記録を行なうインクジェット記録方法である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明者らは、水性顔料インクにおいてインクジェット記録による印字物の耐摩耗性（耐擦過性）をあげる方法を鋭意検討したところ、とりわけ、

- 1) 平均粒子径が50nm以下、好ましくは10nm以上のマイクロエマルジョンを用いること、
- 2) さらに、上記マイクロエマルジョンの含有量がインク全重量の0.5～10%（重量）であること、

によって、印字物の耐摩耗性が高く、印字濃度が高く、しかも分散安定性の良好なインクが得られることを見だし本発明に至った。

一般に、マイクロエマルジョンは皮膜性が高く、インクに添加することによって非吸収面の被記録媒体上においても耐摩耗性の良好な印字を提供することができる。

しかし、マイクロエマルジョンを添加した顔料インクを作成し、インクジェット記録装置で吐出させると、インクの作成条件によっては、印字不良が発生し、良好な印字物が得られないということがしばしば起こった。

そこで、本発明者らは鋭意検討したところ、インクに添加するマイクロエマルジョンの平均粒子径がインクの吐出安定性に大きく関与している事

を見だし、本発明に至った。

本発明で使用するインクジェット記録装置は、1辺が50μm以下の微細な吐出孔からインクを飛翔させるもので、通常、汚染物等が吐出孔の先端に詰まり、吐出不良を引き起こすことを防止するために、インクタンクとノズルの間に数ミクロンのフィルターがつけられている。一方、本発明の顔料インクは0.2μmから0.05μm程度の粒子径を有する顔料分子と分散樹脂とからなる分散体と水性溶剤、及びイオン交換水等で構成されており、これにマイクロエマルジョンを添加するとインク中の粒子の数が増え、インクがフィルターを通過するときこれらの粒子がお互いに邪魔しあい、結果として、一時的にインクがフィルターを通過できなくなり、不吐出が発生すると考えられる。

特に、本発明で使用するインクジェット記録装置は、2KHz以上の高い周波数で駆動されるために、このような現象が起こる可能性がきわめて高い。

そこで、本発明者らは、このような現象を防止

し、さらに印字物の耐摩耗性の良好なインクを検討したところ、添加するマイクロエマルジョンの粒子径が50nm以下である場合には、不吐出の発生が改良されることを見いだした。

本発明で使用するマイクロエマルジョンは、水に分散し上記の性能を満足するものならどんなものでも使用可能であり、市販品としてはPB-300(平均粒子径23.1nm)、EAS-2(平均粒子径22nm)(花王(株)製)が挙げられ、又新規に作成する場合、その作成方法としては、スチレン、 α -メチルスチレン、メチルメタクリレート等の疎水性モノマーと、スチレンスルホン酸、ビニルベンゼンスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スルフォエチルメタクリレート、2-アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、アクリロトリル、アクリルアミド、4-ビニルピリジン、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、マイレン酸のN、N-ジメチルアミノエチルメタクリレートモノエステル等の親水性モノマーをソープフリー

料、ベリレン、及びベリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオイシジコ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料などの多環式顔料や、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、螢光螢光顔料などの有機顔料、酸化チタン、酸化鉄系、カーボンブラック系等の無機顔料があげられる。またカラーインデックスに記載されていない顔料であっても水性に分散可能なら、いずれも使用できる。

本発明では顔料を分散するために使用する水溶性樹脂(分散樹脂)として、重量平均分子量が3000から30000のものが、分散安定性の保持、及び、インクの低粘度化の観点から好ましい。さらに、好ましくは、5000から15000の範囲にあるものであればどんなものでも使用可能で、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸-アク

リル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸-アクリル酸共重合体、あるいは、これらの塩等が挙げられる。

本発明で使用するマイクロエマルジョンの量は、インク全体に対し重量比で0.5~10%の範囲で用いることが好ましい。添加量が0.5%より少ないと耐摩耗性に対する効果がなく、10%を越えるとインクの保存時に皮膜を形成してしまうという不都合が生じてしまう。さらに、好ましくは、1%~5%の範囲である。

マイクロエマルジョンの平均粒子径は、レーザー光による動的光散乱法を応用した粒度分布測定装置によって測定することが可能である。本発明で使用する顔料の量は、インク全体に対して重量比で3~20重量%、好ましくは3~12重量%の範囲で用いる事が好ましい。

本発明で使用する顔料としては、従来公知の有機及び無機顔料がすべて使用できる。例えばアゾレーキ、不溶性アゾ顔料、総合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などのアゾ顔料や、フタロシアニン顔

料、ベリレン、及びベリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオイシジコ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料などの多環式顔料や、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、螢光螢光顔料などの有機顔料、酸化チタン、酸化鉄系、カーボンブラック系等の無機顔料があげられる。またカラーインデックスに記載されていない顔料であっても水性に分散可能なら、いずれも使用できる。

水溶性樹脂の重量平均分子量の測定方法としては、種々の方法が挙げられるが、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)等で測定するのが一般的である。水溶性樹脂はインク全量に対して0.1から5重量%、好ましくは0.3~2重量%の範囲で含有される事が好ましい。

本発明のインクは、好ましくはインク全体が中性またはアルカリ性に調整されていることが、前記水溶性樹脂の溶解性を向上させ、一層の長期保存性に優れた記録液とすることができるので望ましい。但し、この場合、インクジェット記録装置に使われている種々の部材の腐食の原因となる場合があるので好ましくは7~10のpH範囲とされ

るのが望ましい。

またpH調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、有機酸や、鉱酸があげられる。以上の如くして、顔料及び水溶性樹脂は水溶性媒体中に分散または溶解される。

本発明のインクにおいて好適な水性媒体は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶液であり、水としては種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水（脱イオン水）を使用するのが好ましい。

水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1-4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のア

ルアルコール類が好ましい。

これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも有機アミン水は必須成分として本発明のインク中に、好ましくはインク全体の0.001~10重量%含有される。

又、有機アミン類以外の上記水溶性有機溶剤については所望に応じて適宜選択され、適量が含有されるが、中でもジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。さらに、インクの使用時、及びヘッド保存時におけるノズル先端での固化性を防止するためには多価アルコールの含有量を10%以上にすることが好ましい。さらに、吐出の安定性を得るためには脂肪酸一価アルコール、たとえばエタノール、あるいは、イソプロピルアルコールを3重量%以上添加することが効果的であることを見いだした。これはこれら溶剤を添加することによってインクの薄膜抵抗体上での発泡をより安定に行うことができるからと考えら

れる。ミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（またはエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でもジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル等の多価アルコールの低

級アルコール類が好ましい。しかし、これらの溶剤を過剰に加えると印字物の印字品位が損なわれるという欠点が生じるため、これら溶剤のより適切な濃度は3~10重量%である。さらにこれら溶剤の効果として、分散液にこれら溶剤を添加することにより、分散時における泡の発生を抑え、効率的な分散が行えることが挙げられる。

本発明のインク中の上記水溶性有機溶剤の含有量は、インク全重量の10~50重量%、好ましくは10~40重量%の範囲であり、使用する水はインク全重量の10~90重量%、好ましくは30~90重量%の範囲である。

又、本発明のインクは、上記の成分のほかに必要に応じて所望の物性値を持つインクとするために、界面活性剤、消泡剤、防腐剤等を添加することができ、さらに、市販の水溶性染料などを添加することもできる。

界面活性剤としては脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアシルスルホン酸塩類等の陰イオン

界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類等の非イオン性界面活性剤があり、これらの1種または、2種以上を適宜選択して使用できる。その使用量は分散剤により異なるがインク全量に対して0.01から5重量%が望ましい。この際、インクの表面張力は30dyne/cm以上になるように活性剤の添加する量を決定する事が好ましい。なぜなら、インクの表面張力がこれより小さい値を示す事は、本発明のような記録方式においてはノズル先端の濡れによる印字よれ（インク滴の着弾点のズレ）等好ましくない事態を引き起こしてしまうからである。

一般にインクジェット用インクに要求される性能としては、インクの粘度、表面張力、pH等の物性が挙げられるが、水性顔料インクのような分散系では、これらの物性を満足していても、インクの発泡が不安定である場合が多くあった。

そこで本発明者らは水性顔料インクで熱的に安

定で、さらに、最適な発泡が可能なインクの性能を鋭意研究した結果、インク中に溶解している水溶性樹脂の量をインク全重量の2%以下、好ましくは1%以下とすることで抵抗体上においてインクが種々の駆動条件でも正確に発泡し、さらには、長期にわたっても薄膜抵抗体上に堆積物を発生しないことを見いだした。つまり、顔料に対して多量に余剰の水溶性樹脂がインク中に存在すると、薄膜抵抗体上において所定の熱エネルギーを与えても、インクが発泡しなかったり、パルス印加時の熱によってこれらの余剰の水溶性樹脂が不溶物となり薄膜抵抗体上に堆積してしまい、不吐出や印字の乱れを引き起こす原因となっていた。

溶解している水溶性樹脂とは、インク中において顔料に吸着していないで液媒体中に溶解した状態の樹脂を指す。かかる溶解している水溶性樹脂の量を減らす1つの手段がインク作成時に顔料と水溶性樹脂の比率を重量比で3:1~10:1、好ましくは10:3~10:1の範囲に調整することである。さらに、分散液中のカーボンブラックと水溶性樹脂の総量は、重量基準で10%以上、好ましくは30%以下であることが好ましい。その理由としては、分散液中に一定濃度以上のカーボンブラックと水溶性樹脂が存在しないと分散を効率的に行い最適な分散状態を得ることができないからである。

本発明のインクの作成方法としては、はじめに、分散樹脂、アミン、水を少なくとも含有する水溶液に顔料を添加し、攪拌した後、後述の分散手段を用いて分散を行い、必要に応じて遠心分離処理を行い、所望の分散液を得る。次に、この分散液にマイクロエマルジョンを含めた上記で挙げたような成分を加え、攪拌しインクとする。

とりわけインク中に溶解している水溶性樹脂（顔料に未吸着の樹脂）の量を2%以下にするためには、作成方法において、樹脂、アミン及び水を含む水溶液を60℃以上、3分間以上攪拌して樹脂を予め完全に溶解させることが必要である。

又、樹脂を溶解させるアミンの量を、樹脂の酸価から計算によって求めたアミン量の1.2倍以上添加することが必要である。このアミンの量は以

下の式によって求められる。

$$\text{アミンの量 (g)} = \frac{\text{樹脂の酸価} \times \text{アミンの分子量} \times \text{樹脂量 (g)}}{56000}$$

尚、樹脂の酸価とは、樹脂を中和するKOHの量(mg)で表わされる。

更に顔料を含む水溶液を分散処理する前にプレミキシングを30分間以上行うことも又必要である。このプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への樹脂の吸着を促進するものである。

分散液に添加されるアミン類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、アンモニア等の有機アミンが好ましい。

一方、本発明に使用する分散機は、一般に使用される分散機なら、如何なるものでも良いが、たとえば、ボールミル、ローミル、サンドミルなどが挙げられる。

その中でも、高速型のサンドミルが好ましく、たとえば、スーパーミル、サンドグラインダー、ビー

下

下の式によって求められる。

$$\text{アミンの量 (g)} = \frac{\text{樹脂の酸価} \times \text{アミンの分子量} \times \text{樹脂量 (g)}}{56000}$$

尚、樹脂の酸価とは、樹脂を中和するKOHの量(mg)で表わされる。

更に顔料を含む水溶液を分散処理する前にプレミキシングを30分間以上行うことも又必要である。このプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への樹脂の吸着を促進するものである。

分散液に添加されるアミン類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、アンモニア等の有機アミンが好ましい。

一方、本発明に使用する分散機は、一般に使用される分散機なら、如何なるものでも良いが、たとえば、ボールミル、ローミル、サンドミルなどが挙げられる。

その中でも、高速型のサンドミルが好ましく、たとえば、スーパーミル、サンドグラインダー、ビー

ズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノミル、パールミル、コボルミル（いずれも商品名）等が挙げられる。

本発明において、所望の粒度分布を有する原料を得る方法としては、分散機の粉碎メディアのサイズを小さくする、粉碎メディアの充填率を大きくする、また処理時間を長くする、吐出速度を遅くする、粉碎後フィルターや遠心分離機分等で分級するなどの手法が用いられる。またはそれらの手法の組合せが挙げられる。

尚、本発明に係る、インク中に溶解している水溶性樹脂の量を測定する方法としては、超遠心機等を用いて原料分と原料に吸着された樹脂分を沈殿させ、この上澄み液に含有される残存樹脂量をTOC (Total Organic Carbon、全有機炭素計) や、重量法（上澄みを蒸発乾固させ、樹脂量を測定する方法）などが好適に用いられる。

本発明の記録液は、熱エネルギーの作用により液滴を吐出させて記録を行うインクジェット記録方式にとりわけ好適に用いられるが、一般の筆記

具用としても使用できることは言うまでもない。

本発明のインクを用いて記録を行うのに好適な記録装置としては、記録ヘッドの室内の記録液に記録信号に対応した熱エネルギーを与え、該エネルギーにより液滴を発生させる装置が挙げられる。

その主要部であるヘッド構成例を第1図(a)、(b)、第2図に示す。

ヘッド13はインクを通す溝14を有するガラス、セラミクス、又はプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15（図では薄膜ヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）とを接着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1、17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性の良い基板20より成っている。

インク21は吐出オリフィス（微細孔）22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。

今、電極17-1、17-2に電気信号が加わると、

発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出しオリフィス22より記録小滴24となり、被記録体25に向って飛翔する。第2図には第1図(a)に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝26を有するガラス板27と、第1図(a)に説明したものと同様な発熱ヘッド28を接着してつくられている。

なお、第1図(a)は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、第1図(b)は第1図(a)のA-B線での切断面である。

第3図にかかるヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。

第3図において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となりカンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配設され、また、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持さ

れる。62はキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接しキャッピングを行う構成を具える。さらに63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード61、キャップ62、吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61および吸収体63によってインク吐出口面の水分、塵埃等の除去が行われる。

65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド輪67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモータ68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド輪67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域およびその隣接した領域の移動が可能と

なる。

51は被記録材を挿入するための給紙部、52は不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これら構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラ53を配した排紙部へ排紙される。

上記構成において、記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。なお、キャップ62が記録ヘッド65の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中へ突出するように移動する。

記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62およびブレード61は上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても、記録ヘッ

ド65の吐出口面はワイピングされる。

リツジであって、この中にはインクを含浸させたインク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク液として吐出される構成になっている。

72はカートリッジ内部を大気に連通させるための大気通口である。

このインクジェットカートリッジ70は、第3図で示す記録ヘッド65に代えて用いられるものであって、キャリッジ66に対して着脱自在になっている。



ド65の吐出口面はワイピングされる。

上述した記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

第4図は、ヘッドにインク供給チューブを介して供給されるインクを受容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで40は供給用インクを受容したインク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針（不図示）を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを受容するインク吸収体である。

本発明で使用するインクジェット記録装置としては、上記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、第5図に示す如きそれらが一体になったものも好適に用いられる。

第5図において、70はインクジェットカート

(実施例)

次に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例1

(顔料分散液の作成)

ステレン-アクリル酸-アクリル酸エチル共重合体 5部

(酸価153、平均分子量10000)

モノエタノールアミン 1.5部

イオン交換水 68.5部

エチレングリコール 5部

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この際、溶解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないことがあるため、樹脂を溶解する際は高濃度溶液を予め作成しておき、希釈して所望の樹脂溶液を調整してもよい。この溶液にカーボンブラック(MCDB-88、三菱化成製)15部、エタノール5部を加え、30分間ブレミキシングをおこなった後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機…サンドグラインダー(五十嵐機械製)

粉砕メディア…ジルコニウムビーズ 1mm径

粉碎メディアの充填率…50% (体積)

粉碎時間…3時間

さらに遠心分離処理 (12000RPM、20分間) をおこない、粗大粒子を除去して分散液とした。

(インクの作成)

上記分散液	50部
エチレングリコール	8部
ジエチレングリコール	10部
エタノール	4部
PB-300	1部
イオン交換水	27部

上記成分を混合し、1時間攪拌し、インク (A) を得た。

実施例2

(顔料分散液の作成)

スチレン-マレイン酸ハーフエステル	
無水マレイン酸共重合体	8部
(酸価205、平均分子量7000)	
アミノメチルプロパノール	4部
イオン交換水	56部

を得た。

実施例3

(顔料分散液の作成)

スチレン-アクリル酸-アクリル酸ブチル共重合体	8部
(酸価137、平均分子量11400)	
モノエタノールアミン	3部
イオン交換水	66部
エチレングリコール	5部

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加熱し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液に銅フタロシアニンブルー (Heliogen Blue D6700T, BASF製) 15部、エタノール5部を加え、30分間ブレミキシングをおこなった後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機…サンドグラインダー (五十嵐機械製)
 粉碎メディア…ジルコニウムビーズ 1mm径
 粉碎メディアの充填率…50% (体積)
 粉碎時間…3時間

さらに遠心分離処理 (12000RPM、20分間) をおこない、粗大粒子を除去して分散液とした。

ジエチレングリコール 5部

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加熱し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液にカーボンブラック (SB6, デグツサ製) 20部、エタノール7部を加え、30分間ブレミキシングをおこなった後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機…パールミル (アシザワ製)

粉碎メディア…ガラスビーズ 1mm径

粉碎メディアの充填率…50% (体積)

吐出速度…100ml/min.

さらに遠心分離処理 (12000RPM、20分間) をおこない、粗大粒子を除去して分散液とした。

(インクの作成)

上記分散液	30部
PEG300	6部
エチレングリコール	10部
エタノール	5部
PB-300	3部
イオン交換水	46部

上記成分を混合し、1時間攪拌し、インク (B) を得た。

(インクの作成)

上記分散液	35部
エチレングリコール	20部
エタノール	4部
EAS-2	1部
イオン交換水	58部

上記成分を混合し、1時間攪拌し、インク (C) を得た。

比較例1

実施例1のインクに含有されるPB-300をE-55 (星光化学製、スチレンアクリル酸共重合体によるエマルジョン、平均粒子径139nm) に代えた他は、実施例1と同様の処方でインク (D) を得た。

比較例2

実施例2のインクに含有されるPB-300をE-234 (星光化学製、スチレンアクリル酸共重合体からなるエマルジョン、平均粒子径88nm) に代えた他は、実施例2と同様の処方でインク (E) を得た。

比較例3

実施例3のインクに含有されるPB-300の含有

量を12部に代えた他は、実施例3と同様の処方でインク(F)を得た。

比較例4

実施例3のインクに含有されるPB-300の含有量を0.2部に代えた他は、実施例3と同様の処方でインク(G)を得た。

上記のインクをそれぞれ用いて、記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチヘッドを有する記録装置を用いて下記の試験を行った。

さらに、マイクロエマルジョンの平均粒子径をELS-800(電気泳動光散乱光度計、大塚電子製)により測定した。

T1: 駆動条件と吐出安定性

駆動電圧を26V、30Vに設定し、各々の電圧で周波数2KHzの2種の条件により、室温で印字を行い、印字の乱れ、欠け、不吐出など有無を観察し、吐出安定性を評価した。

A: 1文字目からきれいに吐出し、連続印字

中、不吐出、欠け、印字の乱れがまったくない。

B: 文字部分はきれいに吐出するが、べた印字の部分で数箇所の不吐出が観察される。

C: 1文字目から著しい吐出の乱れが発生し、印字物の判読が不可能である。

T2: 印字物の耐摩耗性(耐擦過性)の試験

NP-DK紙とXEROX4024紙にBJ130プリンター(キヤノン製)を用いて印字した印字物を消しゴム(ライオン製 #501)で押し圧50gで5往復擦り、試験前後の光学濃度をマクベス濃度計(RD918)を用いて測定し、残存率を計算する。

T3: 長期インク保存試験

各インクを40℃で4週間保存した後、保存瓶の底に付着した沈殿物の量を目視にて観察する。

A: 沈殿物が見られない。

B: 瓶の底にわずかに沈殿物が見られるが、

実用上には問題がない程度

C: 沈殿物が激しく生じ、インクの表面に被膜が形成されている。

T0: 溶解している水溶性樹脂の量

得られたインクを超高速冷却遠心機(ベックマン製)で55000rpm、5時間遠心処理し、顔料分と顔料に吸着している樹脂分を沈降させた後、上澄み液を一定量採取し、真空乾燥機にて(60℃、24時間)乾燥固化する。この樹脂量の仕込インクに対する百分率を算出し残存樹脂濃度とする。

尚、第1表には本実験に用いたマイクロエマルジョンの性能について記載した。さらに、評価結果を第2表に示した。表中の評価については、T1の吐出安定性においては上記の判定基準に基づき結果を、T2においては印字物の反射濃度の試験前後の残存率を、T3については目視の結果を記載した。

第1表 マイクロエマルジョンの平均粒子径

名称	平均粒子径(nm)
PB-300	23.1
EAS-2	22.0
E-55	139.0
E-234	88.0

第2表 評価結果

インク の名称	T1		T2	T3	T0
	2KHz、25V	2KHz、30V			
(A)	A	A	86%	B	0.15%
(B)	A	A	80%	B	0.23%
(C)	A	A	87%	B	0.18%
(D)	C	C	測定不可能	B	0.15%
(E)	C	C	測定不可能	B	0.23%
(F)	A	C	測定不可能	C	0.18%
(G)	A	A	42%	B	0.18%

(効果)

以上説明したように本発明のインクは、インクジェットプリンターに適用したとき、印字物の堅牢性(耐擦過性)に優れることはもちろんのこと、印字物の濃度が高く、駆動条件の変動や長時間の使用でも常に安定した吐出を行うことが可能で、長期保存安定性にも優れるという効果を有する。

4. 図面の簡単な説明

第1図(a)、(b)はインクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図及び横断面図である。

第2図は第1図に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

第3図はインクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

第4図はインクカートリッジの縦断面図である。

第5図はインクジェットカートリッジの斜視図である。

61…ワイピング部材

62…キヤップ

63…インク吸収体

64…吐出回復部

65…記録ヘッド

66…キヤリッジ

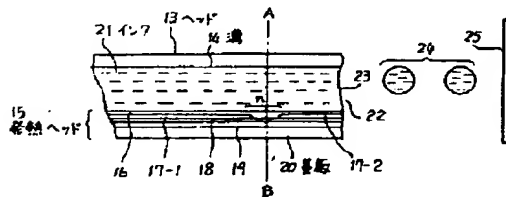
特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 丸島 勉 一

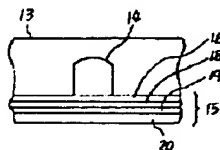
西山 恵 三



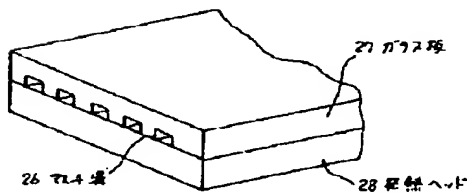
第1図(a)



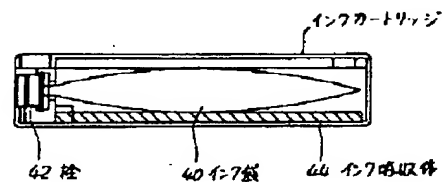
第1図(b)



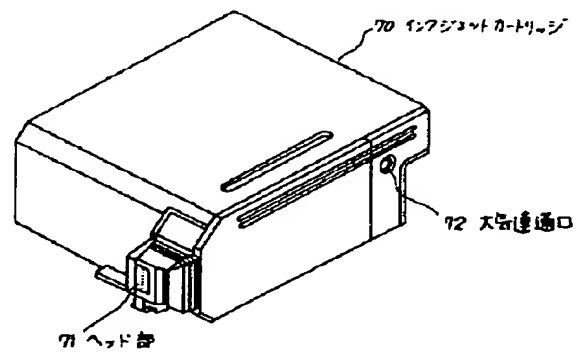
第2図



第4図



第5図



第 3 図

